

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-051422

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/075

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 11-223750

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1999

(72)Inventor : OGATA TOSHIYUKI
KOMANO HIROSHI

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resist composition capable of forming a resist pattern high in resolution and good in sectional forms and high in transmittance of F2 laser beams and suitable for a lithographic process of forming ultra-fine resist patterns having $\leq 0.15 \mu\text{m}$ by using F2 laser beams.

SOLUTION: This radiation sensitive resist composition comprises (A) (a1) siloxane units having alkali-soluble groups, (a2) the siloxane (a1) units having the alkali-soluble groups substituted by acid-dissociable dissolution-restraining groups and (a3) the siloxane units having alkali-insoluble groups having no acid dissociable group, and (B) an acid generator made of compound to be induced to generate an acid by irradiation with radiation.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-51422

(P 2 0 0 1 - 5 1 4 2 2 A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001. 2. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)	
G03F 7/075	511	G03F 7/075	511	2H025
7/039	601	7/039	601	
H01L 21/027		H01L 21/30	502	R

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-223750	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成11年8月6日 (1999. 8. 6)	(72) 発明者	緒方 寿幸 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	駒野 博司 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(74) 代理人	100057874 弁理士 曾我 道照 (外 6 名)
		F ターム (参考)	2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BG00 CB33 CB41 CB43 CB45

(54) 【発明の名称】 感放射線レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高解像性で断面形状の良好なレジストパターンが形成可能であり、またF₂レーザーに対する透過性が高く、F₂レーザーを用いる0. 15 μm以下の超微細レジストパターン形成のリソグラフィープロセスに有効な感放射線レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) (a 1) アルカリ可溶性基含有シロキサン単位、(a 2) (a 1) のアルカリ可溶性基を酸解離性の溶解抑制基で置換したシロキサン単位及び

(a 3) 酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基含有シロキサン単位を含むポリシロキサン樹脂、及び (B) 放射線の照射により酸を発生する化合物からなる酸発生剤を含有してなる感放射線レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a1) アルカリ可溶性基含有シロキサン単位、(a2) (a1) のアルカリ可溶性基を酸解離性の溶解抑制基で置換したシロキサン単位及び

(a3) 酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基含有シロキサン単位を含むポリシロキサン樹脂、及び(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物からなる酸発生剤を含有してなる感放射線レジスト組成物。

【請求項2】 (a1) のアルカリ可溶性基がヒドロキシル基及びカルボキシル基から選ばれる少なくとも一つである請求項1記載の感放射線レジスト組成物。

【請求項3】 (a1) のアルカリ可溶性基とシロキサン基のケイ素原子とを連結する基が、アルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基から選ばれる少なくとも一つである請求項2記載の感放射線レジスト組成物。

【請求項4】 (a1) がヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位である請求項3記載の感放射線レジスト組成物。

【請求項5】 (a2) が請求項2乃至4のいずれか1項に記載の(a1) のアルカリ可溶性基を酸解離性の溶解抑制基で置換したシロキサン単位である請求項2乃至4のいずれか1項に記載の感放射線レジスト組成物。

【請求項6】 (a3) の酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基がアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる少なくとも一つである請求項1乃至5のいずれか1項に記載の感放射線レジスト組成物。

【請求項7】 (a3) がアルキルシルセスキオキサン単位、アリールシルセスキオキサン単位、アラルキルシルセスキオキサン単位から選ばれる少なくとも一つである請求項6に記載の感放射線レジスト組成物。

【請求項8】 アルキルシルセスキオキサン単位が低級アルキルシルセスキオキサン単位及び環状アルキルシルセスキオキサン単位から選ばれる少なくとも一つである請求項7記載の感放射線レジスト組成物。

【請求項9】 (a3) がメチルシルセスキオキサン単位、ノルボルニルシルセスキオキサン単位、フェニルシルセスキオキサン単位、ナフチルシルセスキオキサン単位及びベンジルシルセスキオキサン単位から選ばれる少なくとも一つである請求項7記載の感放射線レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感放射線レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子の集積度はますます高まり、既にデザインルール0.20 μ mのLSIの量産は開始され、1999年末にはデザインルール0.18 μ mのLSIの量産が始まろうとしている。このような半導体リソグラフィーでは、レジストに基剤樹脂成分と

してケイ素原子を含まない樹脂、例えばヒドロキシステレン系樹脂や(メタ)アクリル酸エステル系樹脂と酸発生剤を主要成分とする化学増幅型のポジ又はネガ型レジストを採用することにより、或いはこれと有機又は無機の反射防止膜を組み合わせることにより、さらにはハーフトーンマスクやレベンソンマスクなどの露光用マスクの工夫や輪帯照明、スキャン方式、レンズの高NA(NA:レンズの開口数)化などの露光装置の工夫によりデザインルール0.13 μ m付近迄実用化されようとしている。

【0003】 一方、基剤樹脂成分にケイ素原子を含有する樹脂を用いたシリコン含有レジストは、耐ドライエッチング性に優れることから古くより多数の報告がなされている。例えば:

(1) 特開平2-23355号公報には、シリル化フェノールノボラック樹脂と架橋剤と酸発生剤からなるネガ型レジストを用いるパターン形成方法;

(2) 特開平4-212160号公報には、ポリシルセスキオキサンと酸発生剤からなる感光性樹脂組成物;

(3) 特開平4-338958号公報には、特定のポリシロキサンと酸発生剤からなるレジスト材料;

(4) 特開平8-181132号公報には、梯子状ポリフェニルシロキサンやポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのようなシロキサン樹脂のみをレジストに用いるパターン形成方法; 及び

(5) 特開平8-334900号公報、特開平8-334901号公報及び特開平9-87391号公報には、ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのヒドロキシル基の一部を酸不安定基で保護したポリシロキサンと酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物などが提案されている。

【0004】 しかしながら、このようなシリコン含有レジストでは、解像性やレジストパターン形状において十分とは言えず、改善が望まれている。また、KrFエキシマレーザー(248nm)の次世代の露光光はArFエキシマレーザー(193nm)、次々世代の露光光はF₂レーザー(157nm)のような真空紫外線(VUV190~105nm)と言われているが、これまでKrFポジレジストの基剤樹脂として広く利用されてきたヒドロキシステレン系樹脂やArFポジレジストの基剤樹脂として知られている(メタ)アクリル酸エステル系樹脂では、F₂レーザーに対する透過性が低く高解像性のレジストパターンが得られないため、さらに該レーザーに対する透過性の高い感放射線レジスト組成物が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明においては、高解像性で断面形状の良好なレジストパターンが形成可能であり、またF₂レーザーに対する透過性が高く、F₂レーザーを用いる0.15 μ m以下の超微細レ

ジストパターン形成のリソグラフィプロセスに有効な感放射線レジスト組成物の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) (a 1) アルカリ可溶性基含有シロキサン単位、(a 2) (a 1) のアルカリ可溶性基を酸解離性の溶解抑制基で置換したシロキサン単位及び (a 3) 酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基含有シロキサン単位を含むポリシロキサン樹脂、及び (B) 放射線の照射により酸を発生する化合物からなる酸発生剤を含有してなる感放射線レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(a 1) のアルカリ可溶性基がヒドロキシル基及びカルボキシル基から選ばれる少なくとも一つである前記の感放射線レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(a 1) のアルカリ可溶性基とシロキサン基のケイ素原子とを連結する基が、アルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基から選ばれる少なくとも一つである前記の感放射線レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(a 1) がヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位である前記の感放射線レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(a 2) が前記 (a 1) のアルカリ可溶性基を酸解離性の溶解抑制基で置換したシロキサン単位である前記の感放射線レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(a 3) の酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基がアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる少なくとも一つである前記の感放射線レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(a 3) がアルキルシルセスキオキサン単位、アリールシルセスキオキサン単位、アラルキルシルセスキオキサン単位から選ばれる少なくとも一つである前記の感放射線レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、アルキルシルセスキオキサン単位が低級アルキルシルセスキオキサン単位及び環状アルキルシルセスキオキサン単位から選ばれる少なくとも一つである前記の感放射線レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(a 3) がメチルシルセスキオキサン単位、ノルボルニルシルセスキオキサン単位、フェニルシルセスキオキサン単位、ナフチルシルセスキオキサン単位及びベンジルシルセスキオキサン単位から選ばれる少なくとも一つである前記の感放射線レジスト組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における (A) 成分は、上記の (a 1)、(a 2) 及び (a 3) の各シロキサン単位を含むポリシロキサン樹脂である。(A) 成分は、アルカリ可溶性樹脂における、例えばフェノール性水酸基のようなアルカリ可溶性基の一部を酸解離性の溶解抑制基で置換することにより、アルカリ不溶性となり、酸発生剤から生じた酸の作用により、該溶解抑制基が解離しアルカリ可溶性に変化するという基本的な機能を有し、

これは従来の化学増幅型のポジ型レジストに用いられている基剤樹脂の機能と同じである。

【0008】本発明における (A) 成分は、従来知られている (a 1) と (a 2) 単位からなるポリシロキサン樹脂に (a 3) 酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基含有シロキサン単位を導入した点に特徴を有する。この単位の導入により、(A) 成分のアルカリ溶解性が (a 3) 単位を有しない樹脂に比べ落ちるが、それにより、露光部と未露光部のコントラストが大きくなり、解像性が向上し、レジストパターン形状も良好となる。また、F₂ レーザーに対する透過性が向上し、高解像性のレジストパターンが形成可能となる。

【0009】(a 1) 単位はアルカリ可溶性基含有シロキサン単位である。この単位はヒドロキシル基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を有する有機基の少なくとも一つがシロキサン基のケイ素原子に結合した単位である。該有機基としては、ヒドロキシル基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を有するアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基などが挙げられる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の低級アルキレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルナンから水素原子 2 原子を省いた基などの環状のアルキレン基が挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。アラルキレン基としては、フェニルメチレン基 (—C₆H₄—CH₂—)、フェニルエチレン基 (—C₆H₄—C₂H₄—)、ナフチルメチレン基 (—C₁₀H₆—CH₂—)、ナフチルエチレン基 (—C₁₀H₆—C₂H₄—) などが挙げられる。これらのうち、特に

はアラルキレン基、非環状のアルキレン基が好ましい。

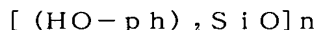
【0010】(a 1) 単位のより具体的に好ましいものとして、

一般式 (I)



(式中 ph はフェニル基、n は 1 以上の整数である) で表されるヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位又は

一般式 (II)



(式中 ph はフェニル基、n は 1 以上の整数である) で表されるジヒドロキシフェニルシロキサン単位等が挙げられる。

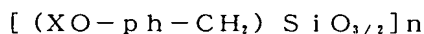
【0011】(a 2) 単位は、(a 1) のアルカリ可溶性基を酸解離性の溶解抑制基で置換したシロキサン単位である。従って、(a 2) 単位は、ヒドロキシル基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を有する有機基の少なくとも一つがシロキサン基のケイ素原子に結合した単位であって、該アルカリ可溶性基が酸解離性の溶解抑制基で置換されたものである。該有機基としては、アルカリ可溶性基が酸解離性の溶解抑制基で置換された以外

は(a1)と同様なアルキレン基、アリーレン基、アラ
ルキレン基などが挙げられ、アルキレン基としては、メ
チレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の
低級アルキレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチ
レン基、ノルボルナンから水素原子2原子を省いた基な
どの環状のアルキレン基が挙げられ、アリーレン基とし
ては、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられ、アラ
ルキレン基としては、フェニルメチレン基(—C₆H₄—
CH₂—)、フェニルエチレン基(—C₆H₄—C₂H₄—)、
ナフチルメチレン基(—C₁₀H₆—CH₂—)、
ナフチルエチレン基(—C₁₀H₆—C₂H₄—)などが挙
げられる。これらのうち、(a1)と同様にアラルキレ
ン基、非環状のアルキレン基が好ましい。

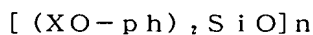
【0012】酸解離性の溶解抑制基としては、既に化学
増幅型のポジレジストにおいて、多種多様なものが知ら
れており特に限定されないが、パターン形状を考慮する
と第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル
基、環状アセタール残基及び鎖状アセタール残基が好ま
しい。第3級アルキルオキシカルボニル基としては、t
er t-ブチルオキシカルボニル基(t-boc基)、ter
t-アミルオキシカルボニル基などが挙げられる。第3
級アルキル基としては、ter t-ブチル基、ter t
-アミル基などが挙げられる。環状アセタール残基とし
ては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル
基などが挙げられる。鎖状のアセタール残基としては、
1-エトキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-プロ
ピル基のような低級のアルコキシアルキル基が挙げられ
る。

【0013】(a2)単位により具体的に好ましいもの
として、

一般式(III)



(式中Xは上記した酸解離性の溶解抑制基であり、ph
はフェニル基、nは1以上の整数である)で表されるヒ
ドロキシル基の水素原子を酸解離性の溶解抑制基で置換
したヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位又は
一般式(IV)



(式中X、ph及びnは前記に同じ)で表されるヒドロ
キシル基の水素原子を酸解離性の溶解抑制基で置換した
ジヒドロキシフェニルシロキサン単位等が挙げられる。

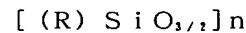
【0014】(a3)単位は酸解離性基を有しないアル
カリ不溶性基含有シロキサン単位である。この単位は

(a2)単位でいう酸解離性の溶解抑制基を有しないと
共に(a1)単位でいうアルカリ可溶性基も有さない有
機基の少なくとも一つがシロキサン基のケイ素原子に結
合した単位である。該有機基としては、アルキル基、ア
リール基、アラルキル基が挙げられる。アルキル基とし
ては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など
の低級アルキル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基

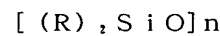
などの環状アルキル基が挙げられる。アリール基として
は、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。アラルキル
基としてはベンジル基、フェネチル基などが挙げられ
る。中でもメチル基、ノルボルニル基、フェニル基、ナ
フチル基、ベンジル基がそれらのシルセスキオキサン単
位を容易に得られ、好ましい。

【0015】より具体的には、

一般式(V)



(式中Rはアルキル基、アリール基またはアラルキル
基、nは1以上の整数である)で表されるアルキルシル
セスキオキサン単位、アリールシルセスキオキサン単位
またはアラルキルシルセスキオキサン単位又は
一般式(VI)



(式中Rとnは前記に同じである)で表されるジアルキ
ルシロキサン単位、ジアリールシロキサン単位、ジアラ
ルキルシロキサン単位等が挙げられる。

【0016】本発明(A)成分における(a1)、(a
2)及び(a3)の各単位の割合は、(A)成分のアル
カリ可溶性を考慮すると、2.38重量%テトラメチル
アンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解性(単位
時間当たりの膜減り量)で0~1000Å/minが好ま
しいことから(a1)10~70モル%、好ましくは2
0~60モル%、(a2)20~60モル%、好ましく
は30~40モル%、(a3)5~50モル%、好まし
くは10~45モル%がよい。

【0017】また、(A)成分の重量平均分子量は10
00~50000、好ましくは5000~10000が
よい。

【0018】なお、本発明の(A)成分は、まず(a
1)と(a3)単位を有するコポリマーを準備し、これ
に化学増幅型ポジ型レジストの基剤樹脂成分の調製と同
様にしてヒドロキシル基やカルボキシル基などのアルカ
リ可溶性基を酸解離性の溶解抑制基(例えば、t-boc
基)にて置換する公知の反応により得られる。(a1)
と(a3)のコポリマーは市販品を用いることもできる
し、特許2567984号公報に記載された合成法によ
り得ることができる。その一例を示すと、p-メトキシ
ベンジルトリクロロシランとベンジルトリクロロシラン
を出発物質としてp-メトキシベンジルシルセスキオキ
サンとベンジルシルセスキオキサンのコポリマーを合成
し、このメトキシ基をヒドロキシル基に置換することに
より、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンとベン
ジルシルセスキオキサンのコポリマーが得られる。な
お、この場合、(a3)としてベンジルシルセスキオキ
サンを例示したが、それ以外にもメチルトリクロロシ
ラン、エチルトリクロロシラン、2-ノルボルニルトリク
ロシラン、フェニルトリクロロシラン、1-ナフチルト
リエトキシシランなどが市販品として購入できることか

ら、同様にしてベンジル基以外の (a 3) も合成できる。

【0019】本発明における (B) 成分は、放射線の照射により酸を発生する化合物からなる酸発生剤である。

(B) 成分は、放射線の照射により酸を発生する化合物であればよく特に限定されず、これまで公知の酸発生剤を使用できるが、好ましくはアニオンが炭素数 1~10 のフルオロアルキルスルホン酸イオンのオニウム塩である。オニウム塩のカチオンとしてはメチル基、エチル基、プロピル、n-ブチル基、tert-ブチルのような低級アルキル基またはメトキシ基、エトキシ基のような低級アルコキシ基で置換されていてもよいフェニルヨードニウムまたはスルホニウムが挙げられる。アニオンとしては炭素数 1~10 のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオンである。炭素数が長くなるほど、またフッ素化率 (アルキル基中のフッ素原子の割合) が小さくなるほどスルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数 1~5 のアルキル基の水素原子の全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸が好ましい。具体的にはジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリ (4-メチルフェニル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。これらのうちトリフェニルスルホニウムのメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネートが好ましい。これらは 1 種または 2 種以上同時に用いてもよい。(B) 成分は、(A) 成分に対し、0.1~20 重量%、好ましくは 1~10 重量%の割合で用いることができる。(A) 成分がこの範囲より少ないと像形成ができないし、逆に多いと均一なレジスト溶液とならずに好ましくない。

【0020】本発明の組成物には、必要に応じて上記以外の各種添加剤を配合することができる。添加剤としては、例えば有機カルボン酸、燐のオキソ酸若しくはその誘導体、有機アミン、胆汁酸と酸解離性基のエステル等

が挙げられる。

【0021】有機カルボン酸としては、飽和または不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、芳香族カルボン酸等の有機カルボン酸を挙げることができるが、特に限定されるものではない。飽和脂肪族カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の 1 価または多価カルボン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸としては、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテ

ン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸等が挙げられる。脂環式カルボン酸としては、1,1-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,1-シクロヘキシルジ酢酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の水酸基、ニトロ基、カルボキシル基等の置換基を有する芳香族カルボン酸が挙げられる。

【0022】燐のオキソ酸若しくはその誘導体としては、具体的にはリン酸、亜リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸または亜リン酸あるいはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0023】有機アミンとしては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。脂肪族アミンとしては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロパノールアミン、イソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン等が挙げられる。芳香族アミンとしては、ベンジルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-メチルアニリン、m-メチルアニリン、p-メチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、ジ-p-トリルアミン等が挙げられる。複素環式アミンとしては、ピリジン、o-メチルピリジン、o-エチルピリジン、2,3-ジメチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジン等が挙げられる。

【0024】これらの中で、トリエタノールアミン等の脂肪族アミンが引置き経時特性に優れるので好ましい。

【0025】有機カルボン酸または燐のオキソ酸若しくはその誘導体の配合割合は (A) 成分に対し、0.01~5 重量%、好ましくは 0.02~0.2 重量%の範囲である。この範囲であると、解像性および感度が向上し好ましい。

【0026】有機アミンの配合割合は (A) 成分に対し、0.01~5 重量%、好ましくは、0.02~0.2 重量%の範囲である。この範囲であると、レジストパ

ターン形状および感度が向上し好ましい。

【0027】また本発明の組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止剤や塗布性を向上させる界面活性剤等を適宜配合することができる。

【0028】本発明の組成物は、上記した各成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0029】本発明の組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、シリコンウェーハ等の基板上に、組成物の溶液をスピンナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いでパターンが描かれたホトマスクを介して露光する。次にこれを露光後加熱（PEB）した後、現像液、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキッド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液で現像すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像（レジストパターン）を得ることができる。なお、レジストパターンの解像性をさらに高めるためには、感光層の膜厚を0.05～0.2μmと薄膜化し、基板と本発明の組成物を用いて得られる感光層との間に従来のポジ型レジストやネガ型レジスト或いは反射防止膜を膜厚0.35～0.7μmで介在させるとよい。なお、露光光としては、KrFレーザーなどの遠紫外線、F₂レーザーなどの真空紫外線、EUV、EB、X線などを用いることができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明は下記例に限定されるものではない。

製造例1

本製造例1では、特許2567984号に記載の方法を使用して、本発明における（A）成分であるポリシロキサン樹脂を製造した。かき混ぜ機還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム84.0g（1.0mol）と水400mlを投入したのち、滴下ロートより、p-メトキシ

ベンジルトリクロロシラン51.1g（0.2mol）、フェニルトリクロロシラン19.7g（0.1mol）及びジエチルエーテル100mlの混合液を2時間で滴下し、さらに1時間熟成した。反応終了後、反応混合物をエーテルで抽出し、エーテルを減圧下留去したのち、得られた加水分解生成物へ水酸化カリウムの10重量%溶液0.2gを加え、200℃で2時間熟成することにより、コポリ（p-メトキシベンジルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン）を得た。得られたポリマーを150mlのアセトニトリルに溶解し、ここへトリメチルシリルヨード80g（0.40mol）を加え、還流下に24時間かき混ぜたのち、水50mlを加え、さらに12時間還流下にかき混ぜた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を減圧下に留去し、ついで得られたポリマーをアセトンとn-ヘキサンで再沈し減圧加熱乾燥することで、目的とするアルカリ可溶性ラダーシリコン重合体である、下記式で示されるp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンとフェニルシルセスキオキサンのコポリマー（重量平均分子量=6700）を得た。

【0031】

【化1】 $[(HO-ph-CH_2)SiO_{3/2}]_n \cdot [(ph)SiO_{3/2}]_m$

（式中、 $n/(n+m)=0.6$ 、 $m/(n+m)=0.4$ 、phはフェニル基である）

【0032】次に該コポリマー30gを1,4-ジオキサン500gに溶解し、この溶液の中にジ-tert-ブチルジカーボネート20gを加え、かき混ぜて完全に溶解したのち、かき混ぜながらトリエチルアミン50gを約15分間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約4時間かき混ぜた。次いで、得られた溶液に対して20倍量の純水を加え、かき混ぜることでヒドロキシル基がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリシロキサンを析出させた。この樹脂を純水で洗浄、脱水、乾燥することにより、ポリシロキサン樹脂30gを得た。なお、各シロキサン単位の割合を分析したところ、（a1）ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位40モル%、（a3）フェニルシルセスキオキサン単位40モル%及び（a2）tert-ブトキシカルボニルオキシフェニルシルセスキオキサン単位20モル%であった。

【0033】実施例1

（A）成分

製造例で得たポリシロキサン

100重量部

（B）成分

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

2重量部

(添加剤) トリエタノールアミン

0. 1 重量部

上記 (A)、(B) 及び添加剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート 2000 重量部に溶解した後、孔径 0. 1 μm のメンブレンフィルターを通してろ過し、ポジ型レジスト溶液を得た。6 インチシリコンウェーハに上記ポジ型レジスト溶液をスピコートし、ホットプレート上 90℃ で 90 秒間乾燥することにより、膜厚 0. 1 μm のレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置 FPA-3000EX3 (キヤノン社製) により、KrF エキシマレーザー (248 nm) を選択的に照射したのち、110℃ で 90 秒間加熱 (PEB) 処理し、2. 38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23℃ にて 60 秒間パドル現像した。次いで純水で 30 秒間リンスし、最後に 100℃ で 60 秒間ポストバークし、ポジ型のレジストパターンを得た。このようにして 0. 25 μm ラインアンドスペースパターンが得られる露光量は 10 mJ/cm² であり、その際の限界解像度は 0. 20 μm で矩形に近い断面形であった。

【0034】実施例 2

6 インチシリコンウェーハに下層レジスト膜として OFPR800 を塗布、乾燥後、ホットプレート上で 220℃ で 300 秒間加熱して膜厚 0. 56 μm の有機層を設けた。次いで、該レジスト層の上に上記ポジ型レジスト溶液をスピコートし、ホットプレート上 90℃ で 90 秒間乾燥することにより、膜厚 0. 1 μm のレジスト層を形成した。以下実施例 1 と同様にしてレジストパターニングを行ったところ、0. 25 μm ラインアンドスペースパターンが得られる露光量は 10 mJ/cm² であり、その際の限界解像度は 0. 20 μm で矩形に近い断面形であった。次いで、平行平板型スパッタエッチング

装置にて酸素ガスをエッチャントとして、下層レジストをリアクティブイオンエッチングを行ったところ、0. 20 μm の多層レジストパターンが良好な形状で形成された。

【0035】参考例

製造例で調製したポリシロキサンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した後、スピナー法により MgF₂ 基板 (1 mm 厚) に回転塗布し、90℃ で 90 秒間乾燥し、膜厚 0. 1 μm の塗膜を設けた。次いで、真空紫外分光光度計 VUV-201 (日本分光社製) を用いて F₂ レーザー (157 nm) における透過率を測定した。その結果、吸光度は 5. 23 μm^{-1} であった。なお、比較のためにヒドロキシスチレン系樹脂として、ヒドロキシスチレン 65 モル% とスチレン 21. 5 モル% と tert-ブチルアクリレート 13. 5 モル% の共重合体 (重量平均分子量 13000、Mn/Mw=2. 0) の樹脂を同様にして測定したところ、吸光度は 6. 50 μm^{-1} であった。また、メタアクリル酸エステル系樹脂として、メタクリル酸アダマンチル 40 モル% と α -メタクリロキシ- γ -ブチロラクトン 50 モル% とアクリル酸 10 モル% の共重合体 (重量平均分子量 20000、Mn/Mw=1. 8) の樹脂を同様にして測定したところ、吸光度は 8. 05 μm^{-1} であった。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、高解像性で断面形状の良好なレジストパターンが形成可能であり、また F₂ レーザーに対する透過性が高く、F₂ レーザーを用いる 0. 15 μm 以下の超微細レジストパターン形成のリソグラフィプロセスに有効な感放射線レジスト組成物が提供される。